

**ANTIMICROBIAL AND ANTIFUNGAL GLASS AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME GLASS****Publication number:** JP10218637 (A)**Publication date:** 1998-08-18**Inventor(s):** MATSUOKA HIROSHI; TANAKA HIDEKAZU**Applicant(s):** NIPPON GLASS FIBER CO LTD**Classification:****- international:** C03C3/078; C03C4/00; C03C3/076; C03C4/00; (IPC1-7): C03C3/078; C03C4/00**- European:****Application number:** JP19970018864 19970131**Priority number(s):** JP19970018864 19970131**Abstract of JP 10218637 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manifest antimicrobial and antifungal properties and suppress a change in appearance by including an antimicrobial and antifungal glass containing a copper oxide and a silver oxide in a thermoplastic resin, a thermosetting resin, a rubber or an elastomer. **SOLUTION:** Silicon oxide in an amount of 25-60wt.% is compounded with 15-60wt.% boron oxide, 0-20wt.% aluminum oxide, 8-30wt.% R<sub>2</sub>O (R is at least one selected from Li, Na and K), 0-20wt.% R'O (R' is at least one selected from Ca, Mg, Zn and Ba), 1-5wt.% copper oxide and 0.1-3wt.% silver oxide, and the resultant mixture is then melted, vitrified and subsequently pulverized to provide an antimicrobial and antifungal glass, having 1-50 $\mu$ m average particle diameter and capable of being eluted in water.; At least one selected from a thermoplastic resin, a thermosetting resin, a rubber and an elastomer is compounded with 0.1-10wt.% resultant antimicrobial and antifungal glass and, as necessary, an inorganic fiber having 1-50mm length.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

特開平10-218637

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号C 0 3 C 3/078  
4/00

F I

C 0 3 C 3/078  
4/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-18864

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月31日

(71) 出願人 000231408

日本硝子繊維株式会社  
三重県津市高茶屋小森町4902番地

(72) 発明者 松岡 博

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝  
子繊維 株式会社内

(72) 発明者 田中 秀和

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝  
子繊維 株式会社内

(74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

(54) 【発明の名称】 抗菌・抗かび性ガラス及びそのガラスを含有する樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 抗菌性と抗かび性を併せ持つガラス、並びにそのガラスを含有し、抗菌性と抗かび性を発揮しつつ、抗菌性を発揮する銀による樹脂の変色を抑制できる前記ガラスを含有する樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 その組成中に、酸化銅を1〜5重量%、酸化銀を0.1〜3重量%含むガラスを製造する。このガラスは、水と接触した場合、銅及び銀等が水に対して溶出可能である。銅は、優れた抗かび性を発揮し、銀は、優れた抗菌性を発揮する。このガラスを樹脂に含有させ、抗菌性と抗かび性を併せ持ち、かつ銀による樹脂の変色を抑制できる樹脂組成物を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) を1〜5重量%及び酸化銀 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) を0.1〜3重量%含有し、水に溶出可能である抗菌・抗かび性ガラス。

【請求項2】 その組成が、

酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) : 25〜60 重量%、

酸化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) : 15〜60 重量%、

酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : 0〜20 重量%、

$\text{R}_2\text{O}$  : 8〜30 重量% ( $\text{R}$ は、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 及び $\text{K}$ からなる群より選ばれた少なくとも1つである)、

$\text{R}'\text{O}$  : 0〜20 重量% ( $\text{R}'$ は、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 及び $\text{Ba}$ からなる群より選ばれた少なくとも1つである)、

酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) : 1〜5 重量%及び

酸化銀 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) : 0.1〜3 重量%

の範囲内である請求項1に記載の抗菌・抗かび性ガラス。

【請求項3】 平均粒径が1〜50  $\mu\text{m}$ の粉体である請求項1又は請求項2に記載の抗菌・抗かび性ガラス。

【請求項4】 熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム及びエラストマーからなる群より選ばれた少なくとも1つに、請求項1〜3のいずれか1項に記載の抗菌・抗かび性ガラスを含有させた抗菌・抗かび性樹脂組成物。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂 (ABS樹脂)、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂 (AS樹脂)、ウレタン樹脂又はエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA樹脂) であり、前記熱硬化性樹脂は、不飽和ポリエステル、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂又はエポキシ樹脂であり、前記エラストマーは、ポリウレタンエラストマー又はポリエステルエラストマーである請求項4に記載の抗菌・抗かび性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1〜3のいずれか1項に記載の抗菌・抗かび性ガラスを、0.1〜10重量%の比率で含有させた請求項4又は請求項5に記載の抗菌・抗かび性樹脂組成物。

【請求項7】 強化材として無機繊維を含有させた請求項4〜6のいずれか1項に記載の抗菌・抗かび性樹脂組成物。

【請求項8】 前記無機繊維はガラス繊維である請求項7記載の抗菌・抗かび性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、菌の増殖を抑制し、かつ菌を減少させる性質 (以後、抗菌性という)

と、かびの増殖を抑制し、かつかびを減少させる性質 (以後、抗かび性という) を併せ持つガラス、及び当該ガラスを含有した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 銀又は銀イオン及び銅又は銅イオンは、接触した菌を破壊する性質をもつことが以前から知られている。この性質を利用して、何らかの担体に銀又は銅を保持させ、必要時に銀、銅又はそれらのイオンとして溶出させる技術が、これまでに開発されている。

【0003】 例えば、ゼオライト、アパタイト等に銀を担持させたもの、又はガラスに銀を含有させたもの (特開平6-219771号公報) などの無機系抗菌剤が挙げられる。

【0004】 上記無機系抗菌剤は、通常はフレーク又は粉末の状態で熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂と混ぜ合わされて使用されたり、また抗菌加工が必要となる、主に製品の表面に直接吹き付けられたり、接着されたりして使用される。これらの抗菌性樹脂製品や抗菌加工が施された製品の表面に水が付着すると、無機系抗菌剤中の銀がそれ単体、又はそのイオンとして水分中に徐々に溶出し、当該製品の表面に銀又は銀イオンが、存在するようになる。この結果、当該製品の表面は、付着した菌に対し抗菌性を示す。

【0005】 しかし、当該製品は、かびに対して抗かび性を余り示さない。これは、銀又は銀イオン自体が抗かび性を余り強く示さないことが原因である。上記無機系抗菌剤に抗菌性と共に抗かび性をも発揮させるには、銀自体の弱い抗かび性を補うために、この無機系抗菌剤は、銀を大量に含有する必要がある。特に、無機系抗菌剤の中でもガラスの場合は、その組成において酸化銀を3重量%以上含有する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ガラスの組成において、酸化銀が3重量%以上含まれる様になると、以下の問題が新たに発生する。すなわち、当該ガラスを使用した製品が水と接触した場合に、このガラスから水分中へ溶け出す銀又は銀イオンの量が多い為、製品の表面上に銀及び酸化銀が析出し、並びに銀イオンが製品特に樹脂と反応してしまい、製品の外観を变色させてしまうようになる。また、銀自体が高価なものであるため、製造コストが高くなってしまふ。

【0007】 上記銀による新たな問題を回避するために、銀を使用しない、すなわちアンモニア又はアミンをイオン交換により担持させた抗菌剤が開発されている (特開平1-24860号公報)。しかし、当該抗菌剤は、抗菌性及び抗かび性が前に記銀含有の無機系抗菌剤よりも弱く実用的でない。

【0008】 この発明は、以上のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、抗菌性及び抗かび性を併せ持つガラスと、

当該ガラスを含有した場合に、抗菌性及び抗かび性を発揮しつつ、外観変色を抑制できる樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、請求項1に記載の発明の抗菌・抗かび性ガラスは、酸化銅(CuO)を1〜5重量%及び酸化銀(Ag<sub>2</sub>O)を0.1〜3重量%含有し、水に溶出可能なものである。

【0010】請求項2に記載の発明の抗菌・抗かび性ガラスは、請求項1に記載の発明において、ガラスの組成が、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>):2.5〜6.0重量%、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):1.5〜6.0重量%、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):0.2〜2.0重量%、R<sub>2</sub>O:8〜30重量%(Rは、Li、Na及びKからなる群より選ばれた少なくとも1つである)、R'O:0.2〜20重量%(R'は、Ca、Mg、Zn及びBaからなる群より選ばれた少なくとも1つである)、酸化銅(CuO):1〜5重量%及び酸化銀(Ag<sub>2</sub>O):0.1〜3重量%の範囲内であるものである。

【0011】請求項3に記載の発明の抗菌・抗かび性ガラスは、請求項1又は請求項2に記載の発明において、平均粒径が1〜50μmの粉体であるものである。請求項4に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム又はエラストマーから選ばれた少なくとも1つに、請求項1〜3のいずれか1項に記載の抗菌・抗かび性ガラスを含有させたものである。

【0012】請求項5に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物は、請求項4に記載の発明において、熱可塑性樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂(AS樹脂)、ウレタン樹脂又はエチレン・酢酸ビニル共重合樹脂(EVA樹脂)であり、熱硬化性樹脂が、不飽和ポリエステル、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フェノール樹脂、ウリア樹脂、メラミン樹脂又はエポキシ樹脂であり、エラストマーが、ポリウレタンエラストマー又はポリエステルエラストマーであるものである。

【0013】請求項6に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物は、請求項1〜3のいずれか1項に記載の抗菌・抗かび性ガラスを、0.1〜10重量%の比率で請求項4又は請求項5に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム又はエラストマーに含有させたものである。

【0014】請求項7に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物は、請求項4〜6のいずれか1項に記載の発明において、強化材として無機繊維を含有させたものであ

る。請求項8に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物は、請求項7に記載の発明において、無機繊維がガラス繊維であるものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。先ず、抗菌・抗かび性ガラスについて説明する。この抗菌・抗かび性ガラスは、水に溶出可能なものであって、酸化銅を1〜5重量%及び酸化銀を0.1〜3重量%含有するものである。また、当該ガラスの組成には、酸化銅及び酸化銀以外にガラスを形成するために、酸化ケイ素等が含有される。

【0016】酸化銅又は酸化銀は、ガラスに抗菌性と抗かび性を付与する。酸化銅と酸化銀がガラスの組成に両方含まれていることが、最も重要な点である。前述のように、酸化銅と酸化銀を含有するガラスは、水との接触により、銅又は銅イオン及び銀又は銀イオンを水分中へと溶出する。当該溶出された銅又は銅イオンは、抗かび性に優れており、一方溶出された銀又は銀イオンは、抗菌性に優れている。

【0017】従来の技術の様に、銀又は銀イオンだけで抗菌性と防かび性の両方の機能を発揮させるには、ガラスの組成において酸化銀を3重量%より多く含有させなければならない。しかし、酸化銀を3重量%より多くすると、当該ガラスの含有された製品の表面が変色する不具合が発生する。

【0018】この不具合点を除去するために、ガラスの組成に酸化銅を導入する。酸化銅と酸化銀の両方を併用することにより、抗菌性及び抗かび性に優れたガラスとそれを含有する樹脂組成物が初め得られる。また、当該樹脂組成物は、外観変色を抑えることができる。

【0019】ここで、ガラスの組成において、酸化銅の含有量は1〜5重量%、好ましくは2〜5重量%、更に好ましくは3〜5重量%である。酸化銅が1重量%未満では、抗かび性が不充分であり、また5重量%より多くなるとガラスの溶解が困難となる不具合点が新たに発生する。

【0020】同様に、酸化銀の含有量は0.1〜3重量%であって、好ましくは0.5〜3重量%、更に好ましくは0.5〜2重量%である。酸化銀が0.1重量%未満では抗菌性能が不充分であり、反対に3重量%より多くなると前述のような製品の表面変色の問題が発生する。

【0021】前述の水に溶出可能とは、銅、銀、R(Li、Na又はKである)、R'(Ca、Mg、Zn又はBaである)又はアルミニウムが、水分中に溶け出すことをいう。当該溶出可能な成分の含有量は、特に限定されないが、当該ガラスを水に長時間(500時間以上)浸漬後その重量減少率でいえば、好ましくは3〜15重量%、更に好ましくは5〜10重量%である。

【0022】ガラスの組成は、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)

を2.5～6.0重量%、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )を1.5～6.0重量%、酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )を0～2.0重量%、 $R_2O$ を8～3.0重量%( $R$ は、Li、Na及びKからなる群より選ばれた少なくとも1つである)、 $R'O$ を0～2.0重量%( $R'$ は、Ca、Mg、Zn及びBaからなる群より選ばれた少なくとも1つである)、酸化銅( $CuO$ )を1～5重量%及び酸化銀( $Ag_2O$ )を0.1～3%であることが好ましい。

【0023】上記のガラスの組成範囲が好ましいのは、以下の理由による。酸化ケイ素は、ガラスの骨格をなすものであって、その含有量は2.5～6.0重量%、好ましくは2.5～5.5重量%である。酸化ケイ素の含有量が2.5重量%未満の場合は、ガラスの骨格が不十分となり、当該ガラス中の水に溶出可能な成分の水分中への溶出を抑制することができなくなる。この場合、当該ガラスが水に接触すると、銅及び銀の水分中への溶出が一気に起き、抗菌性又は抗かび性を発揮できる期間は極端に短くなる。その結果、これを含有する製品等では、抗菌性又は抗かび性を発揮できる期間が極端に短くなり、かつ銀又は銀イオンが一気に溶出するので、製品の外観が変色する。反対に、酸化ケイ素の含有量が6.0重量%より多い場合は、ガラスの骨格が必要以上に強固なものとなり、銀又は銅の水への溶出を抑制し過ぎる。この結果、当該ガラス及びそれを含有した製品は、抗菌性及び抗かび性を発揮できなくなる。

【0024】酸化ホウ素は、水に溶出可能な成分の溶出を促進する働きをすると考えられている。すなわち、酸化ホウ素は、水に溶出可能な成分に対して、酸化ケイ素とは反対の作用をする。

【0025】酸化ホウ素の含有量は1.5～6.0重量%であって、好ましくは3.0～4.5重量%である。その含有量が1.5重量%未満の場合は、水への銅及び銀の溶出が少なくなり過ぎる。この結果、酸化ケイ素の含有量が6.0重量%より多い場合と同様に、抗菌性及び抗かび性が発揮されなくなる。反対に、酸化ホウ素の含有量が6.0重量%より多い場合は、水への銅及び銀の溶出が一気に起こり、酸化ケイ素の含有量が2.5重量%未満の場合と同様の結果となる。

【0026】酸化アルミニウムは、必須成分ではないが、水に溶出可能な成分の溶出する量の調整に寄与するものである。酸化アルミニウムの含有量は、0～2.0重量%であって、好ましくは1～1.0重量%である。酸化アルミニウムの含有量が2.0重量%より多い場合は、溶出可能な成分の溶出量が少なくなり過ぎる。この結果、当該ガラスを含有した製品は、抗菌性又は抗かび性が弱くなる。また、酸化アルミニウムには、ガラスの熔融温度を高くする性質があるため、その含有量が多いとガラスの熔融が困難となる。

【0027】 $R_2O$ ( $R$ は、Li、Na又はKである)は、ガラス原料を熔融する際に、熔融を促進し、かつ溶

解(ガラスを均質にする)を促す物質である。酸化リチウム( $Li_2O$ )、酸化ナトリウム( $Na_2O$ )又は酸化カリウム( $K_2O$ )は、1種類で使用しても良く、また、2種類、3種類を混合して使用しても良い。

【0028】この $R_2O$ の含有量は8～3.0重量%であり、好ましくは1.0～2.0重量%である。 $R_2O$ の含有量が8重量%未満の場合は、溶融及び溶解を促進する効果が弱くなり、ガラス原料が溶け難く、かつ混ざり難くなる。反対に、当該含有量が3.0重量%より多い場合、溶融及び溶解を促進する効果は8～3.0重量%の場合と比べて変わらない。しかし、溶融後冷却固化したガラスにおいて当該 $R$ は、水に溶解可能な成分である。よって、この場合に当該ガラスが水に接触すると、大量の $R$ が水分中へ溶出していくこととなる。当該 $R$ の水への溶出量が多くなると、それに伴って水分中の銅及び銀の溶出量が増加する。その結果、当該ガラスが水と接触した場合、銅及び銀を一気に溶出する様になってしまう。これまでも述べたように、銅及び銀が一気に溶出されれば、抗菌性及び抗かび性の持続時間が極端に短くなり、かつ製品を変色させ、外観を悪化させてしまう。

【0029】 $R'O$ ( $R'$ は、Ca、Mg、Zn又はBaである)は、必須成分ではないが、上記 $R_2O$ と同様に、ガラスの溶融と溶解を促進するものである。また、当該 $R'$ は、水に溶解可能であり、その他の性質も上記 $R$ と良く似ている。

【0030】酸化カルシウム( $CaO$ )、酸化マグネシウム( $MgO$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )及び酸化バリウム( $BaO$ )は、1種類で使用しても良く、また、2種類以上を混合して使用しても良い。ガラス原料中の当該 $R'O$ の含有量は0～2.0重量%であって、好ましくは0～1.0重量%である。当該 $R'O$ の含有量が2.0重量%より多くなると、 $R_2O$ と同様に、水分中への $R'$ の溶出量が多くなる。その結果、抗菌性及び抗かび性の持続期間が極端に短くなり、かつ製品を変色させ、外観を悪化させてしまうこととなる。

【0031】上述したガラスの形態は、特に限定されないが、繊維状、織物状、フェルト状、チップ状、フィルム状、フレーク状又は粉末状等が挙げられる。これら形態の中でも、抗菌性・抗かび性を発揮し易いのは、フレーク状又は粉末状である。なぜなら、当該ガラスが水と接触し、銅及び銀が水分中へ溶出することにより始めて、抗菌性・抗かび性は発揮される。よって、同じ質量ならば、当該ガラスの水と接触する面積が大きいほど、銅及び銀が効率よく水分中へ溶出することになる。このことから、抗菌・抗かび性ガラスの形態は、フレーク状及び粉末状が好適であるといえる。

【0032】上記のガラスの粉末は、下記の樹脂等に配合されたり、成形後の樹脂成形体の表面に何らかの方法で付着させられたりして使用される。ガラス粉末の粒度は、平均粒径が1～50 $\mu m$ 、好ましくは5～25 $\mu m$

である。平均粒径が50 $\mu$ mより大きいと、ガラスの粉末は、下記に示したような樹脂に配合した場合に均一に分散が困難になる。また、反対に平均粒径を1 $\mu$ mより小さくすると、特別な効果は発生せず、粉砕にただ余分な時間を要するだけである。

【0033】また、フレック状のガラス（以下、ガラスフレックとする）は、一般に強化材として樹脂等に配合されたり、また塗装膜の強化材として塗料の中に含有されたりする。強化材として使用されるガラスフレックの大きさは、樹脂又は塗料等に均一に混拌されなければならないことから、長径10～1000 $\mu$ m、厚み1～10 $\mu$ mのものが好適である。ガラスフレックの大きさが上記適正範囲より大きい又は厚い場合は、樹脂又は塗料等での均一混拌が困難となり、適正範囲より小さいとき又は薄い場合は、強化材としての機能を発揮し得ない。

【0034】よって、ガラスフレックを抗菌・抗かび性ガラスで作成すれば、強化材と抗菌・抗かび剤としての2つの役割が両立できる。次に、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム又はエラストマー（以下、これらを総て樹脂という）から選ばれた少なくとも1種に、前記のガラスを含有させた抗菌・抗かび性樹脂組成物について説明する。

【0035】この抗菌・抗かび性樹脂組成物に、上述の抗菌性と抗かび性を併せ持ったガラスを樹脂全体に均一に配合したもの、又は樹脂の成形後に必要な箇所に当該ガラスを付着させたものである。

【0036】この樹脂組成物において、付着とは、何らかの形で当該ガラスが樹脂成形体の表面にのみ被覆されて存在することをいう。配合とは、樹脂成形体の表面のみならず内部にも均一に当該ガラスが存在することをいう。更に、含有とは、前記付着と配合をどちらも含む概念である。

【0037】樹脂に抗菌・抗かび性ガラスを配合する方法は、特に限定されないが、通常は樹脂に熱又は熱と圧力をかけ樹脂の粘度を下げた状態で、当該ガラスを混入させ、強制混拌する方法が採用されている。また、樹脂成形体に前記ガラスを付着させる方法は、特に限定されないが、通常は樹脂成形体の表面に当該ガラスを接触させて、ガラスの上からローラー又は型などを押し付ける機械的圧力による方法、又は樹脂成形体の表面に塗装する際の塗料に当該ガラスを混入させ、塗装膜とする方法などが挙げられる。

【0038】熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ABS共重合樹脂、AS共重合樹脂、ウレタン樹脂又はEVA共重合樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル、シリコン樹脂、変性シ

リコン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂又はエポキシ樹脂が好ましい。ゴムは、天然ゴム又は合成ゴムのいずれでも良い。エラストマーとしては、ポリウレタンエラストマー又はポリエステルエラストマーが好ましい。これらの樹脂は、抗菌・抗かび性ガラスから溶出する成分、すなわち銅、銀、ナトリウム、カルシウム及びこれらのイオン等と比較的反応し難い性質を有する。よって、樹脂の外観変化が、起こり難く、かつ抗菌性及び抗かび性が減殺されない。また、上記樹脂の中でも、不飽和ポリエステル、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ABS樹脂又はフェノール樹脂は、使用用途の広さ、価格の安さ等からこの発明の樹脂として更に好ましい。

【0039】前記樹脂組成物における抗菌・抗かび性ガラスの含有量は、0.1～10重量%であり、好ましくは1～5重量%である。当該ガラスの含有量が0.1重量%未満であるとき、当該樹脂中に配合された場合に、抗菌性及び抗かび性が発揮されなくなってしまう。反対に、その含有量が10重量%より多い場合、抗菌性及び抗かび性は、0.1～10重量%の場合と変わらない。しかし、抗菌・抗かび性ガラスは一般に高価であるため、樹脂組成物の製造コストが高くなってしまう。

【0040】次に、抗菌・抗かび性樹脂組成物に強化材を含有させる場合について説明する。樹脂は、元々強度が低く、曲げや引っ張りなどの外部からの力に対して変形、割れ又は断裂等を容易に引き起こす。そのため従来から、樹脂に強化材を含有させることが広く一般に行われてきた。

【0041】樹脂に含有させる強化材としては、有機繊維、無機繊維、金属繊維、前記繊維の織物、前記繊維のフェルト（不織布）、無機及び金属のフレック又は無機及び金属のチップ等が挙げられる。この中でも無機繊維は、一般に化学的に安定で、強度が高く、また広く市場に出回っているため入手し易く、かつ安価である。これらの理由で、樹脂の強化材として、無機繊維が現在広く用いられている。

【0042】上記無機繊維の形態は、特に限定されないが、繊維状に限らず織物、フェルト、チョップドストランド（繊維を適当な長さで切断したもの、通常は1～50mmである）又はスライバー等が挙げられる。

【0043】抗菌・抗かび性樹脂組成物に強化材として含有される無機繊維の種類は、特に限定されないが、通常は炭素繊維又はガラス繊維である。特に、ガラス繊維は、古くから樹脂の強化材として使用されてきた歴史があるので、樹脂との接着等の問題の解決が他の無機繊維に比べて容易である。

【0044】以上のように、この実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

(1) その組成において、酸化銅と酸化銀を両方含むことにより、ガラスは、抗菌性及び抗かび性を併せ持つこと

ができる。

【0045】(2) 抗菌性と抗かび性を共有するガラスを含有することにより、樹脂組成物は、抗菌性と抗かび性を効果的に発揮できる。

(3) ガラスの組成を適正範囲に調整することにより、当該ガラス及びそのガラスを含有する樹脂組成物は、水と接触した場合に、銅及び銀等の水への溶出量を最適化することができる。

【0046】(4) 抗かび性に有効な銅を使用することにより、高価な銀の使用量が抑えられ、上記ガラスの製造コストを引き下げることができる。

(5) ガラス中の銀の使用量が抑えられることにより、当該ガラスを含有した製品の外観変色を抑えることができる。

【0047】(6) 上記ガラスの粒径を1〜50 $\mu$ mにすることにより、樹脂組成物に配合した場合に、当該ガラスの均一分散が容易になる。

(7) 樹脂組成物にガラス繊維などの無機繊維を含有することにより、この無機繊維が強化材としての機能を発現し、曲げ又は引っ張り等の応力に対する強い抵抗力を発揮させることができる。

【0048】

【実施例】以下に、この発明に関して行った実施例、比較例の判定方法及び判定基準について述べる。

【0049】(1) 樹脂組成物の抗菌・抗かび性判定

(a) 使用する菌株の種類

(イ) 細菌

大腸菌 : IFO3301

黄色ブドウ球菌 : IFO12732

(ロ) かび

アスペルギウス ニジェール (*Aspergillus niger*)

ペニシリウム (*Penicillium*)

キトミウム (*Chaetomium*)

グリオクラデュウム (*Gliocladium*)

オレオバシデュウム (*Aureobasidium*)

(b) 判定方法

(イ) 抗菌性の判定

銀等無機抗菌剤研究会制定

”抗菌加工製品の抗菌試験法I (1995年版)”

(ロ) 抗かび性の判定

ASTM G-21-90

(2) 樹脂組成物の変色判定

抗菌・抗かび性ガラスを添加しない樹脂成形体と抗菌・抗かび性ガラスを添加した樹脂成形体の色差 ( $\Delta E$ ) を測色色差計 (日本電色工業株式会社製 Z-1001DP 型) で測定し、次式に従って変色性を算出した。

【0050】 $\Delta E_1 = \Delta E$ 、 $-\Delta E_1$

ここで、 $\Delta E_1$  : ガラス粉末添加による樹脂成形体の変色、 $\Delta E$  : ガラス粉末添加の樹脂成形体の色差、 $\Delta E$  : ガラス粉末無添加の樹脂成形体の色差である。

【0051】(3) 判定基準

以下に、上記の判定方法による結果の判定基準について、記載する。ここで抗菌性判定基準のND及びlog Bとは、”抗菌加工製品の抗菌試験法I (1995年版)”による試験結果において、ND : 培養後の生菌数が0、log B : 培養後の生菌数を常用対数で示した値を表す。

【0052】

【表1】

	○	△	×
変色	$\Delta E_1 \leq 15$	$15 < \Delta E_1 \leq 30$	$30 < \Delta E_1$
抗菌性	ND	$0 < \log B \leq 2$	$2 < \log B$
抗かび性	区分0, 1	区分2, 3	区分4

【0053】また、表1の抗かび性における区分0〜4の判定は、ASTM G-21に従い、表2の通りである。

【0054】

【表2】

区分	かびの生育状況	判定
0	全くなし	○
1	痕跡程度 (10%未満)	○
2	軽く生育 (10~30%未満)	△
3	中程度の生育 (30~60%未満)	△
4	著しく生育 (60~100%)	×

【0055】以下、実施例及び比較例により、この発明を更に具体的に説明する。

(実施例1) ガラスの原料は、電気炉で1100~1300℃に加熱されて、2時間溶融状態におかれた。その後冷却固化したガラスは、ボールミルで粒径5~15μm (平均粒径10μm) の粉末状に粉砕された。

【0056】ガラスの組成は、SiO<sub>2</sub> : 35重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 45重量%、Na<sub>2</sub>O : 14重量%、CuO : 5重量%、Ag<sub>2</sub>O : 1重量%であった。このガラス粉末は、1重量%の割合で市販のABS樹脂と配合された。前記ガラス配合ABS樹脂は、スクリュウ径50mmφの単軸押出し機 (田辺プラスチック機械株式会社製VS50-28V型、シリンドラ温度220℃) で混練り押出された後、水冷され、ベレット状に加工された。この樹脂ベレットは、80℃で24時間乾燥された後、射出成形機 (株式会社日本製鋼所製N70BII型、シリンドラ温度220℃、金型温度50℃) を用いて射出成形して、60mm×60mm×3mmの平板状の樹脂成形体とされた。

【0057】この樹脂成形体は、上記の(1)樹脂組成物の抗菌・抗かび性判定及び(2)樹脂組成物の変色判定の手段を用いて試験された。この試験の結果は、上記(3)判定基準に基づいて判定された。

【0058】実施例1~実施例4の結果及び判定を、下記の表3に示す。

(実施例2) 実施例1と同様の方法で、ガラス粉末を得た。

【0059】ガラスの組成は、SiO<sub>2</sub> : 43重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 40重量%、Na<sub>2</sub>O : 10重量%、CuO : 5重量%、Ag<sub>2</sub>O : 2重量%であった。このガラス粉末は、1重量%の割合で市販のABS樹脂と配合された。

【0060】その後の工程は、実施例1と同様である。(実施例3) 実施例1と同様の方法で、ガラス粉末を得

た。

【0061】ガラスの組成は、SiO<sub>2</sub> : 37重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 45重量%、Na<sub>2</sub>O : 14.5重量%、CuO : 3重量%、Ag<sub>2</sub>O : 0.5重量%であった。このガラス粉末は、2重量%の割合で市販のABS樹脂と配合された。

【0062】その後の工程は、実施例1と同様である。(実施例4) 実施例1と同様の方法でガラス粉末を得た。

【0063】ガラス原料の組成は、SiO<sub>2</sub> : 39重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 40重量%、Na<sub>2</sub>O : 17重量%、CuO : 3重量%、Ag<sub>2</sub>O : 1重量%であった。このガラス粉末は、3重量%の割合で市販のABS樹脂と配合された。

【0064】その後の工程は、実施例1と同様である。(比較例1) 実施例1と同様の方法で、ガラス粉末を得た。

【0065】ガラスの組成は、SiO<sub>2</sub> : 38重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 45重量%、Na<sub>2</sub>O : 14重量%、Ag<sub>2</sub>O : 3重量%であった。このガラス粉末は、1重量%の割合で市販のABS樹脂と配合された。

【0066】その後の工程は、実施例1と同様である。比較例1~比較例3の結果と判定を、下記の表4に示す。

(比較例2) 実施例1と同様の方法で、ガラス粉末を得た。

【0067】ガラスの組成は、SiO<sub>2</sub> : 30重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 50重量%、Na<sub>2</sub>O : 10重量%、CuO : 5重量%、Ag<sub>2</sub>O : 5重量%であった。このガラス粉末は、1重量%の割合で市販のABS樹脂と配合された。

【0068】その後の工程は、実施例1と同様である。(比較例3) 実施例1と同様の方法で、ガラス粉末を得た。



【0069】ガラスの組成は、 $\text{SiO}_2$  : 35重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  : 45重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  : 10重量%、 $\text{CuO}$  : 10重量%であった。このガラス粉末は、3重量%の割合で市販のABS樹脂と配合された。

【0070】その後の工程は、実施例1と同様である。

【0071】

【表3】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ガラス含有量 (重量%)		1	1	2	3
抗菌性	結果	ND	ND	ND	ND
	判定	○	○	○	○
抗かび性	結果	0	0	1	0
	判定	○	○	○	○
製品の変色	結果	10	14	8	15
	判定	○	○	○	○

【0072】

【表4】

		比較例1	比較例2	比較例3
ガラス含有量 (重量%)		1	1	3
抗菌性	結果	ND	ND	6
	判定	○	○	×
抗かび性	結果	4	0	0
	判定	×	○	○
製品の変色	結果	15	40	15
	判定	○	×	○

【0073】上記実施例1～4の結果及び判定より、抗菌性、抗かび性及び製品の変色について、この発明の範

囲内においては、良好に効果を発揮できた。これに対し比較例1では、抗かび性が不良であった。比較例1は、

ガラスの組成に酸化銅を含まずかつ酸化銀を3重量%含んでいることから、この発明の範囲とは酸化銅を含まない点が異なる。このことより、酸化銅無しで抗かび性を発揮することは難しいことが解る。

【0074】次に、比較例2では、製品の変色が発生した。比較例2は、ガラスの組成に酸化銅を5重量%含みかつ酸化銀も5重量%含むことから、この発明の範囲とは、酸化銀の範囲が3重量%より多い点で相違する。このことから、ガラス原料における酸化銀の含有量が3重量%より多くなると、製品の外観変色が発生することが解る。

【0075】次に、比較例3では、抗菌性が不良であった。比較例3は、ガラスの組成において酸化銅を10重量%含みかつ酸化銀を含まないことから、この発明の範囲とは、酸化銅の含有量が多いこと及び酸化銀を含まないことで相違する。このことから、ガラスの組成において、酸化銅を多く含んでも、抗菌性には余り効果的でないことが解る。

【0076】なお、この実施形態を次のように変更して具現化することも可能である。

(a) ガラスの組成に酸化銅を1~5重量%及び酸化銀を0.1~3重量%含有し、水に溶出可能な抗菌・抗かび性ガラスを、長径10~1000 $\mu$ m、厚さ1~10 $\mu$ mのフレック状とし、このガラスを樹脂組成物に配合する。または、樹脂成形体等の表面に塗装する際の塗料にこのガラスを配合し、抗菌性及び抗かび性を有する被膜を形成させる。

【0077】さらに、前記実施形態から把握される技術思想について以下に記載する。

(1) ガラスの形態は、長径が10~1000 $\mu$ m、厚さが1~10 $\mu$ mのフレック状である請求項1又は2に記載の抗菌・抗かび性ガラス。

【0078】このガラスフレックを樹脂組成物に配合させた場合、抗菌性及び抗かび性を発揮しつつ、請求項7又は請求項8で述べたような強化材を別途必要とせずに、変形や外部応力に強い樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0079】

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。請求項1に記載の発明の抗菌・抗かび性ガラスによれば、ガラスの組成に酸化銅と酸化銀を含有することにより、抗菌性及び抗かび性を併せて発揮できると共に、製造コストを低く抑え、かつ樹脂に配合した場合に樹脂成形体等の製品の的外観変色を抑制することができる。

【0080】請求項2に記載の発明の抗菌・抗かび性ガラスによれば、請求項1に記載の発明の効果に加え、水分中に溶出可能な成分の溶出量を調節でき、抗菌性及び抗かび性を最適に発揮することができる。

【0081】請求項3に記載の発明の抗菌・抗かび性ガラスによれば、請求項1又は請求項2に記載の発明の効果に加え、当該ガラスは、樹脂に配合された場合に、より均一に拡散される。

【0082】請求項4に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物によれば、抗菌性及び抗かび性を効果的に発揮しつつ、当該樹脂組成物の表面の変色を抑制することができる。

【0083】請求項5に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物によれば、請求項4に記載の発明の効果に加え、抗菌性及び抗かび性を良好に発揮させることができる。請求項6に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物によれば、請求項4又は請求項5に記載の発明の効果に加え、上記抗菌・抗かび性ガラスを好適範囲内で上記樹脂と配合することにより、抗菌性及び抗かび性を確実に発揮させることができる。

【0084】請求項7に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物によれば、請求項4~6に記載の発明の効果に加え、曲げ又は引っ張り等の外部応力に対して強い抵抗力を得ることができる。

【0085】請求項8に記載の発明の抗菌・抗かび性樹脂組成物によれば、請求項7に記載の発明の効果に加え、製造コストが低く、かつ入手し易い材料を用いることができる。